

Our Ref.: **1858-38**
FPP-270US

U.S. PATENT APPLICATION

Inventor(s): Hiroyuki KANAI

Invention: PHOTO-CURABLE RESIN COMPOSITION CONTAINING CYCLIC ACETAL COMPOUND AND CURED PRODUCT

NIXON & VANDERHYE P.C.
ATTORNEYS AT LAW
1100 NORTH GLEBE ROAD
8TH FLOOR
ARLINGTON, VIRGINIA 22201-4714
(703) 816-4000
Facsimile (703) 816-4100

SPECIFICATION

Photo-curable Resin Composition containing Cyclic Acetal Compound and Cured Product

Technical Field

本発明は、環状アセタール化合物、エポキシ化合物、及び光カチオン性重合開始剤を含有してなる常温で液状の光硬化性樹脂組成物、及びその光硬化物に関する。

Background Art

光硬化性樹脂は液状物質であるが、光を照射することで、迅速かつ選択的に硬化し、形をつくることができる。その特性を活かし、各種コーティング、塗料、インク、接着剤、印刷原版、フォトレジスト、光造形法によるラピッドプロトタイピング等、広く産業界で使われている。

光硬化性樹脂組成物は光照射によってラジカルが発生し、これによって重合・硬化が開始する光ラジカル重合性、および光照射によってカチオンが発生し、これによって重合・硬化が開始する光カチオン重合性の大きく2つに分けられる。

光カチオン重合性組成物の優位性としては、(ア) 酸素による重合阻害がなく、表面硬化性が良好、(イ) 硬化時の体積収縮が小さい、(ウ) 各種基材に対する密着性が良好、(エ) 光照射後も重合反応が進行する、などが挙げられる。

光カチオン性重合組成物は、主にカチオン重合性化合物と光カチオン開始剤からなる。カチオン重合性化合物としては主としてエポキシ化合物が使われている。

一方、環状アセタール化合物はカチオン重合する代表的な化合物のひとつであり、例えば1, 3, 5-トリオキサンを主モノマーとし1, 3-ジオキソラン等を共重合成分として、これらをルイス酸等で熱カチオン重合させたものはアセタール樹脂として知られている。しかしながら、環状アセタール化合物を光カチオ

ン重合性樹脂組成物の共重合成分として実際に含んだものは知られていない。

例えば、特開平1-213304号公報には、シクロヘキセンオキサイド構造を有する脂環族エポキシ樹脂を少なくとも50重量%以上含有するエネルギー線硬化性カチオン重合性有機物質およびエネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含有する光学的造形用樹脂組成物が開示されている。該カチオン重合性有機物質としてエポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピルオルソエステル化合物、ビニル化合物などを挙げているが、その実施例にはエポキシ化合物の例示しかない。

また、特開平10-168165号公報には、オキセタン環を有する化合物、エポキシ基含有化合物、およびカチオン性光重合開始剤を含有する組成物が開示されている。同公報には、環状アセタール類を追加的に使用することができるがあるが、その実施例には環状アセタール化合物の使用例はない。

本発明の目的は、低粘度で、短時間の照射時間で内部まで完全に硬化できる光硬化性樹脂組成物及びその硬化物を得ることである。

Summary of the Invention

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、トリオキサンのような環状アセタール化合物、脂環式等のエポキシ化合物、及び光カチオン性重合開始剤からなる光硬化性樹脂組成物を光硬化させることにより、かかる問題点を解決し得ることを見い出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の第1は、(A) 環状アセタール化合物、(B) エポキシ化合物、及び(C) 光カチオン性重合開始剤を含有してなる光硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第2は、(A) 環状アセタール化合物5~80重量%、(B) エポキシ化合物94.9~20重量%、及び(C) 光カチオン性重合開始剤0.1~10重量% ((A)成分と(B)成分と(C)成分の合計は100重量%である

る。) からなる本発明の第 1 に記載の光硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第 3 は、(A) 環状アセタール化合物 10 ~ 40 重量%、(B) エポキシ化合物 89.8 ~ 60 重量%、及び(C) 光カチオン性重合開始剤 0.2 ~ 6 重量% の範囲 ((A) 成分と (B) 成分と (C) 成分の合計は 100 重量% である。) からなる本発明の第 1 に記載の光硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第 4 は、(A) 環状アセタール化合物が、トリオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,4-ブタンジオールホルマールおよびジエチレングリコールホルマールから選ばれる 1 種以上である本発明の第 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第 5 は、(B) エポキシ化合物が、(i) エポキシシクロヘキシル基含有化合物及び/又は(ii) グリシジル基含有化合物である本発明の第 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の光硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第 6 は、(B) エポキシ化合物が、さらに、(iii) GPC で測定したポリスチレン換算の数平均分子量が 1,000 ~ 20,000 であるエポキシ高分子化合物を含む本発明の第 5 に記載の光硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第 7 は、(C) 光カチオン性重合開始剤が、芳香族オニウム塩である本発明の第 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第 8 は、芳香族オニウム塩が、トリアリールスルホニウム塩である本発明の第 7 に記載の光硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第 9 は、(A) 成分、(B) 成分及び(C) 成分のほかに、さらに 1 分子中に 2 個以上の水酸基を有するポリオール (d) を含む本発明の第 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の光硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第 10 は、ポリオール (d) が、1 分子中に 2 ~ 6 個の水酸基を有するポリオールである本発明の第 9 に記載の光硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第 11 は、(A) 成分、(B) 成分及び(C) 成分のほかに、さらにエチレン性不飽和モノマー (e) および光ラジカル重合開始剤 (f) を含む本発

明の第1～10のいずれか1項に記載の光硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第12は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分のほかに、さらに光増感剤(g)を含む本発明の第1～11のいずれか1項に記載の光硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第13は、粘度(25°C)が50～2,000mPa・sである本発明の第1～12のいずれか1項に記載の光硬化性樹脂組成物を提供する。

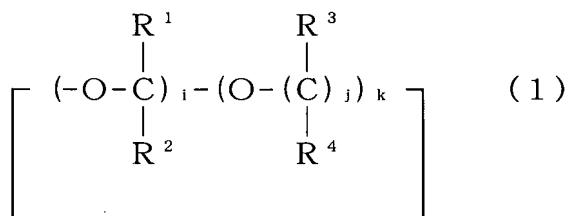
本発明の第14は、本発明の第1～13のいずれか1項に記載の光硬化性樹脂組成物を光硬化してなる硬化物を提供する。

Detailed Description of the Preferred Embodiment

以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 環状アセタール化合物

本発明で使用する(A)環状アセタール化合物((A)成分ともいう。)は、下記一般式(1)で表される化合物である。



(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、水素原子または炭素数8以下の炭化水素基を表し、これらは同一であっても異なっていてもよい。iは1以上の整数、jは2以上の整数、kは0以上の整数である。)

環状アセタール化合物の例としては、トリオキサン、テトラオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3,5-トリオキセパン、1,3-ジオキサン、エチレングリコールホルマール、プロピレングリコールホルマール、ジエチレングリコ-

ルホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマール、1, 5-ペンタンジオールホルマール、1, 6-ヘキサンジオールホルマール等が挙げられる。

特にトリオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ブタンジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマールが工業的に入手しやすく好ましい。

本発明の樹脂組成物における(A)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計100重量%に対し5~80重量%、好ましくは10~60重量%、さらに好ましくは10~40重量%である。

(B) エポキシ化合物

(B) エポキシ化合物((B)成分ともいう。)とは、3員環のエチレンオキサイド構造を有する化合物をいう。エポキシ化合物の1分子中におけるエチレンオキサイド構造の数は1個以上であり、好ましくは2~15個、更に好ましくは2~8個である。

(B) エポキシ化合物は、(i) エポキシシクロヘキシル基含有化合物及び/又は(ii) グリシジル基含有化合物であり、必要に応じて(iii) GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量が1,000~20,000であるエポキシ高分子化合物が含まれる。

好適な(B)エポキシ化合物としては、(i) エポキシシクロヘキシル基を分子中有する化合物(エポキシシクロヘキシル基含有化合物)、(ii) グリシジル基を分子中有する化合物(グリシジル基含有化合物)を挙げることができる。エポキシシクロヘキシル基含有化合物はカチオン重合性に優れている。また、グリシジル基含有化合物は、重合体に柔軟性を付与し、重合系のモビリティを増加させ、硬化性を一層向上させることができる。

(i) エポキシシクロヘキシル基含有化合物

(i) エポキシシクロヘキシル基含有化合物の具体例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、 ϵ -カプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、 β -メチル- δ -バレロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどを挙げることができる。

これらの内、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、 ϵ -カプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、 β -メチル- δ -バレロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートが好ましく、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートが特に好ましい。

上記(i)エポキシシクロヘキシル基含有化合物の市販品としては、UVR-

6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200、UVR-6216（以上、ユニオンカーバイド社製）、セロキサイド2021、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、エポリードGT-300、エポリードGT-301、エポリードGT-302、エポリードGT-400、エポリード401、エポリード403（以上、ダイセル化学工業（株）製）、KRM-2100、KRM-2110、KRM-2199（以上、旭電化工業（株）製）などを挙げることができる。

(ii) グリシジル基含有化合物

(ii) グリシジル基含有化合物の具体例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類などを挙げることができる。

これらの内、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。

上記 (ii) グリシジル基含有化合物の市販品としては、UVR-6216（以上、ユニオンカーバイド社製）、グリシドール、AOEX24、サイクロマーA200（以上、ダイセル化学工業（株）製）；エピコート825、エピコート826、エピコート827、エピコート828、エピコート806、エピコート807、エピコート152、エピコート154、エピコート871、エピコート872（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）；KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2720、KRM-2750（以上、旭電化工業（株）製）などを挙げることができる。

(iii) エポキシ高分子化合物

さらに、(B) 成分を構成するエポキシ化合物として、上記の(i) 成分及び(ii) 成分の外に、GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量1,000～20,000の(iii) エポキシ高分子化合物を含有させることも可能である。これにより、本発明の光硬化性樹脂組成物の硬化物の韌性をより良好なものにすることができる。

このような(iii) エポキシ高分子化合物として、(1) エチレン性不飽和結合基を有する対応化合物の炭素-炭素二重結合を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化する方法により得られるエポキシ変性化合物；(2) 分子中にエポキシ基を含有するラジカル重合性モノマーを重合して得られるエポキシ基含有重合体；(3) 水酸基等の官能基を有する化合物をエピクロロヒドリンと反応さ

せる方法等のそれ自体公知の製造方法により得られるエポキシ基含有化合物などを挙げることができる。

ポリスチレン換算の数平均分子量が1,000～20,000である(iii)エポキシ高分子化合物を得るために、上記(1)のエポキシ変性化合物の場合には、原料であるエチレン性不飽和結合基を有する化合物として、ポリスチレン換算の数平均分子量が1,000以上20,000未満のものを使用すればよく、上記(2)のエポキシ基含有重合体の場合には、所望の重合度のポリマーが得られるように公知の方法で調整すればよい。また、上記(3)のエポキシ基含有化合物の場合には、原料である水酸基等の官能基を有する化合物として、ポリスチレン換算の数平均分子量が1,000以上20,000未満のものを使用すればよい。上記(1)のエポキシ変性化合物の市販品としては、Polybd R-45EPI(出光石油化学(株)製)、R-15EPI、R-45EPI(以上、ナガセ化成工業(株)製)、エポリードPB3600、PB4700(以上、ダイセル化学工業(株)製)などを挙げることができる。

本発明の樹脂組成物における(B)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計100重量%に対し94.9～20重量%、好ましくは90～40重量%、さらに好ましくは89.8～60重量%である。

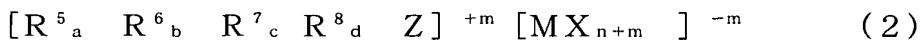
(B)エポキシ化合物中で、(i)エポキシシクロヘキシル基含有化合物が主成分をなし、好ましくは(ii)グリシジル基含有化合物や(iii)エポキシ高分子化合物の含有率は、(i)エポキシシクロヘキシル基含有化合物よりも少ない。

(C)光カチオン性重合開始剤

(C)光カチオン性重合開始剤((C)成分ともいう。)は、光や電子線などのエネルギー線を受けることによって、(A)成分および(B)成分のカチオン重合を開始させる物質を放出することができる化合物である。ここで、光や電子線などのエネルギー線には、可視光、紫外光、赤外光、X線、 γ 線、 β 線もしく

は電子線などが含まれる。本発明では、電子線などを受ける場合であっても、光カチオン性重合開始剤という。

(C) 成分を構成する好適な化合物として、下記式(2)で表される構造を有するオニウム塩を挙げることができる。このオニウム塩は、光をうけることによりルイス酸を放出する化合物である。



[式中、カチオンはオニウムイオンであり、ZはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、ClまたはN≡Nを示し、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、同一または異なる有機基を示す。a、b、cおよびdは、それぞれ0～3の整数であって、(a+b+c+d)はZの価数に等しい。Mは、ハロゲン化物錯体[MX_{n+m}]の中心原子を構成する金属またはメタロイドを示し、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coなどである。Xは、例えばF、Cl、Br等のハロゲン原子であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。]

上記式(2)において、オニウムイオンの具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4-メトキシジフェニルヨードニウム、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)-フェニル]スルフィド、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニル]スルフィド、η⁵-2,4-(シクロペンタジエニル)[1,2,3,4,5,6-η]-(メチルエチル)-ベンゼン-鉄(1+)等が挙げられる。

上記式(2)において、アニオン[MX_{n+m}]の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF₄⁻)、ヘキサフルオロホスフェート(PF₆⁻)、ヘキサフルオ

ロアンチモネート (SbF_6^-) 、ヘキサフルオロアルセネート (AsF_6^-) 、ヘキサクロロアンチモネート ($SbCl_6^-$) などが挙げられる。

また、一般式 $[MX_n(OH)^-]$ で表されるアニオンを有するオニウム塩を使用することができる。さらに、過塩素酸イオン (ClO_4^-) 、トリフルオロメタансルфон酸イオン ($CF_3SO_3^-$) 、フルオロスルfonyl酸イオン (FSO_3^-) 、トルエンスルfonyl酸イオン、トリニトロベンゼンスルfonyl酸アニオン、トリニトロトルエンスルfonyl酸アニオンなどの他のアニオンを有するオニウム塩を使用することもできる。

このようなオニウム塩の内、(C) 成分として特に有効な光カチオン性重合開始剤は、芳香族オニウム塩である。例えば特開昭50-151996号公報、特開昭50-158680号公報などに記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号公報、特開昭52-30899号公報、特開昭56-55420号公報、特開昭55-125105号公報などに記載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭50-158698号公報などに記載のVA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号公報、特開昭56-149402号公報、特開昭57-192429号公報などに記載のオキソスルホキソニウム塩、特開昭49-17040号公報などに記載の芳香族ジアゾニウム塩、米国特許第4, 139, 655号明細書に記載のチオビリリウム塩などが好ましい。また、鉄／アレン錯体、アルミニウム錯体／光分解ケイ素化合物系開始剤なども挙げることができる。

(C) 成分として好適に使用することのできる光カチオン性重合開始剤の市販品としては、UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990（以上、ユニオンカーバイド社製）、Uvacure 1590、Uvacure 1591（以上、ダイセル・ユーシービー（株）製）、アデカオプトマ-SP-150、SP-151、SP-170、SP-172（以上、旭電化工業（株）製）、Irgacure 261（以上、チバ・スペシャルティー・ケミカルズ（株）製）、CI-2481、CI-2624、CI-2639、C

I-2064、CI-5102（以上、日本曹達（株）製）、CD-1010、CD-1011、CD-1012（以上、サートマー社製）、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-10S、BBI-103（以上、みどり化学（株）製）、PCI-061T、PCI-062T、PCI-020T、PCI-022T（以上、日本化薬（株）製）などを挙げることができる。

上記の光カチオン性重合開始剤は、単独でまたは2種以上組み合わせて（C）成分を構成することができる。

本発明の樹脂組成物における（C）成分の含有量は、（A）成分と（B）成分と（C）成分の合計100重量%に対し、0.1～10重量%であり、好ましくは0.2～6重量%、さらに好ましくは0.5～4重量%である。（C）成分の含有量が過小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、硬化時間が長過ぎる、未反応の（A）成分と（B）成分が残る、といった不都合が起こり好ましくない。一方、（C）成分の含有量が過大である場合には硬化の制御が困難となり、硬化物の物性が低下して好ましくない。

（D）その他の成分

本発明の光硬化性樹脂組成物には、本発明の効果が損なわれない範囲内において、上記の（A）成分、（B）成分、（C）成分以外のその他の成分（D）を必要に応じて含有させることができる。

その他の成分（D）としては、下記ポリオール（d）、エチレン性不飽和モノマー（e）とそれを重合させるための光ラジカル重合開始剤（f）、光増感剤（重合促進剤）（g）、反応性希釈剤（h）、各種の添加剤等が挙げられる。

これらは、（A）成分と（B）成分と（C）成分の合計100重量部に対して、ポリオール（d）30重量部以下、エチレン性不飽和モノマー（e）40重量部以下、光ラジカル重合開始剤（f）5重量部以下、光増感剤（g）5重量部以下

である。

ポリオール（d）

本発明の光硬化性樹脂組成物には、樹脂組成物の硬化速度の向上、硬化物の形状安定性（経時的変形の抑制性能）および物性安定性（機械的特性の経時的变化の抑制性能）を発現させるためにポリオールを含有させることができる。

使用されるポリオール（d）は、好ましくは1分子中に2個以上、さらに好ましくは1分子中に2～6個の水酸基を有するものである。1分子中に有する水酸基の数が2個未満のポリオールを使用すると、光硬化性の向上効果が十分ではなく、また、得られる硬化物の機械的特性、特に弾性率が低下する傾向がある。一方、1分子中に6個を超えるポリオールを含有させる場合には、得られる硬化物の伸びが低下する傾向が見られるとともに耐湿性に問題を生じる傾向がある。

かかるポリオール（d）としては、例えばポリエーテルポリオール、ポリカブロラクトンポリオール、2塩基酸ジオールとからなるポリエステルで変性することにより得られるポリエステルポリオール等を挙げることができる。

上記ポリオール（d）の内、ポリエーテルポリオールが好ましい。例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース、クオドロールなどの3価以上の多価アルコールを、エチレンオキシド（EO）、プロピレンオキシド（PO）、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの環状エーテル化合物で変性することにより得られるポリエーテルポリオールを挙げができる。具体的には、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、テトラヒドロフラン変性トリメチロールプロパン、EO変性グリセリン、PO変性グリセリン、テトラヒドロフラン変性グリセリン、EO変性ペンタエリスリトール、PO変性ペンタエリスリトール、テトラヒドロフラン変性ペンタエリスリトール、EO変性ソルビトール、PO変性ソルビトール、EO変性スクロース、PO変性スクロース、EO変性スクロース、EO変性クオドール、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポ

リオキシテラメチレンジオール、ポリオキシブチレンジオール、ポリオキシブチレン-オキシエチレン共重合ジオールなどを例示することができる。これらの内、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、PO変性グリセリン、PO変性ソルビトールが好ましい。

使用することのできるポリエーテルポリオールの市販品としては、サンニックスTP-400、サンニックスGP-600、サンニックスGP-1000、サンニックスSP-750、サンニックスGP-250、サンニックスGP-400、サンニックスGP-600（以上、三洋化成（株）製）、TMP-3G1yc01、PNT-4GIyc01、EDA-P-4、EDA-P-8（以上、日本乳化剤（株）製）、G-300、G-400、G-700、T-400、EDP-450、SP-600、SC-800（以上、旭電化工業（株）製）などを挙げることができる。

ポリカプロラクトンポリオールの具体例は、カプロラクトン変性トリメチロールプロパン、カプロラクトン変性グリセリン、カプロラクトン変性ペニタエリスリトール、カプロラクトン変性ソルビトールなどを挙げることができる。

ポリカプロラクトンポリオールの市販品としては、TONE0301、TONE0305、TONE0310（以上、ユニオンカーバイト社）、ポリエステルポリオールの市販品としては、プラクセル303、プラクセル305、プラクセル308（以上、ダイセル化学工業（株））などを挙げることができる。

上記のポリオール（d）は、1種単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

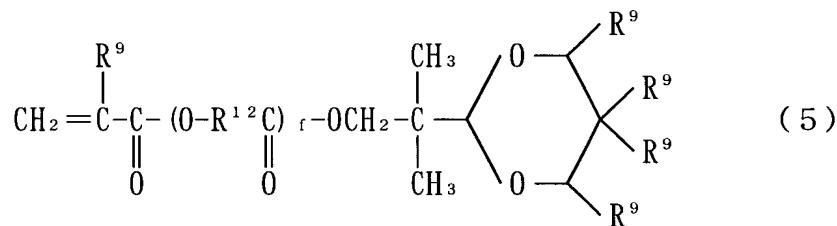
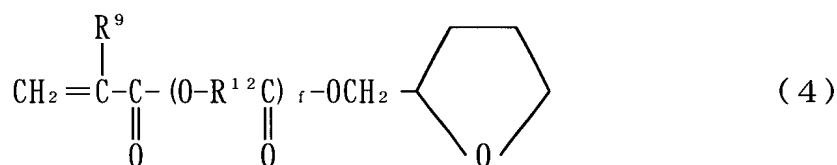
使用するポリオール（d）の数平均分子量は、100～50,000であることが好ましく、更に好ましくは160～20,000である。分子量が過小なポリオールを使用すると、硬化物の形状安定性および物性安定性を得ることが困難となることがある。一方、分子量が過大なポリオールを使用すると、得られる樹脂組成物の粘度が過大となり、その取扱いが困難になる恐れがある。

エチレン性不飽和モノマー（e）

本発明の樹脂組成物には、得られる硬化物の機械強度の向上や、硬化時間の短縮のためにラジカル重合性化合物であるエチレン性不飽和モノマー（e）を併用することができる。エチレン性不飽和モノマー（e）は、エチレン性不飽和結合（C=C）を分子中に有する化合物であり、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマー、および1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーを挙げることができる。

1分子中に1個のエチレン性不飽和結合基を有する単官能性モノマーとしては、例えばアクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、エチルジエチレングリコール（メタ）アクリレート、t-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエン（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミドテトラクロロフェニル（メタ）アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、テトラブロモフェニル（メタ）アクリレート、2-テトラブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル（メタ）アクリレート、トリブロモフェニル（メタ）アクリレート、2-トリブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ペンタクロロフェニル（メタ）アクリレート、ペンタブロモフェニル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、メチルトリエチレンジグリコール（メタ）アクリレート、

リレート、および下記式（3）～（5）で表される化合物を例示することができ、これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。



[式（3）～（5）において、 R^9 は水素原子またはメチル基を示し、 R^{10} は炭素原子2～6、好ましくは2～4のアルキレン基を示し、 R^{11} は水素原子または炭素原子1～12、好ましくは1～9のアルキル基を示し、 R^{12} は炭素原子2～8、好ましくは2～5のアルキレン基を示し、 e は0～12、好ましくは1～8の整数であり、 f は1～8、好ましくは1～4の整数である。]

これらの单官能性モノマーの内、イソボニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレートが好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

これらの单官能性モノマーの市販品としては、例えばアロニックスM-101、

M-102、M-111、M-113、M-117、M-152、TO-1210（以上、東亞合成（株））、カヤラッドTC-110S、R-564、R-128H（以上、日本化薬（株））、ビスコート192、ビスコート220、ビスコート2311HP、ビスコート2000、ビスコート2100、ビスコート2150、ビスコート8F、ビスコート17F（以上、大阪有機化学工業（株））などの商品名で入手可能なものを挙げることができる。

1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合基を有する多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端（メタ）アクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ポリエステルジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロール

プロパンテトラ（メタ）アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、PO変性水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの（メタ）アクリレートなどを例示することができ、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

これらの多官能性モノマーうち、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートが好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

これらの多官能性モノマーの市販品としては、例えばSA1002（以上、三菱化学（株））、ビスコート195、ビスコート230、ビスコート260、ビスコート215、ビスコート310、ビスコート214HP、ビスコート295、ビスコート300、ビスコート360、ビスコートGPT、ビスコート400、ビスコートア00、ビスコート540、ビスコート3000、ビスコート3700（以上、大阪有機化学工業（株））、カヤラッドR-526、HDDA、NPGDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、TMP TA、THE-330、DPHA、DPHA-2H、DPHA-2C、DPHA-2I、D-310、D-33

0、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、RP-1040、RP-2040、R-011、R-300、R-205（以上、日本化薬（株））、アロニックスM-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200、M-6400（以上、東亞合成（株））、ライトアクリレートBP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A（以上、共栄社化学（株））、ニューフロンティアBPE-4、TEICA、BR-42M、GX-8345（以上、第一工業製薬（株））、ASF-400（以上、新日鐵化学（株））、リポキシSP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060（以上、昭和高分子（株））、NKエステルA-BPE-4（以上、新中村化学工業（株））などの商品名で入手のものを挙げることができる。

かかる多官能モノマーとしては、上記に例示されたトリ（メタ）アクリレート化合物、テトラ（メタ）アクリレート化合物、ペンタ（メタ）アクリレート化合物、ヘキサ（メタ）アクリレート化合物が好ましく、これらの内、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートが特に好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

光ラジカル重合開始剤（f）

エチレン性不飽和モノマー（e）を樹脂組成物に含有させる場合には、そのラジカル重合反応を開始させるために、通常、光ラジカル重合開始剤（f）が添加される。光ラジカル重合開始剤（f）は、光などのエネルギー線を受けること

より分解し、発生するフリーラジカルによってエチレン性不飽和モノマーのラジカル重合反応を開始させる化合物である。

光ラジカル重合開始剤（f）としては、通常の光ラジカル重合開始剤を使用することができる。例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-2-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、トリフェニルアミン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルベンジルfosフィンオキサイド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、およびBTTBとキサンテン、チオキサンテン、クマリン、ケトクマリンその他の色素増感剤との組み合わせなどを挙げることができる。これらの内、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどが特に好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

本発明の光硬化性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、光増感剤(重合促進剤)(g)、反応性希釈剤(h)などを含有させることができ

きる。

光増感剤（g）としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミンなどのアミン系化合物；チオキサントン、チオキサントンの誘導体、アントラキノン、アントラキノンの誘導体、アントラセン、アントラセンの誘導体、ペリレン、ペリレンの誘導体、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテルなどの光増感剤などを挙げることができる。

また、反応性希釈剤（h）としては、（A）成分および（B）成分と共に重合可能なカチオン重合性物質であって、得られる樹脂組成物の溶液粘度を低下させるものが好ましい。

各種の添加剤

また、本発明の光硬化性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、各種の添加剤が含有されていてもよい。かかる添加剤としては、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコーン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマーなどのポリマーないしオリゴマー；重合禁止剤；重合開始助剤；老化防止剤；レベリング剤；濡れ性改良剤；界面活性剤；可塑剤；紫外線吸収剤；酸化防止剤；シランカップリング剤；無機充填剤；顔料；染料などを挙げることができる。

＜光硬化性樹脂組成物の調製方法＞

本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記の（A）成分、（B）成分、（C）成分、並びに、必要に応じて各種の任意成分を均一に混合することによって調製することができる。

＜脱泡処理＞

本発明の光硬化性樹脂組成物を調製する場合において、各成分を混合後、濾過

により異物を除去し、更に脱泡処理を行うことが好ましい。脱泡処理を行うことにより、得られる光硬化性樹脂組成物の硬化物において、寸法精度の低下および外観不良の原因となる気泡の残存を防止することができる。

脱泡処理の方法としては、減圧することにより光硬化性樹脂組成物中の気泡を強制的に除去する方法、光硬化性樹脂組成物を加温することにより粘度を低下させ、当該樹脂組成物の表面に集まる気泡を除去する方法など特に限定されるものではない。

<光硬化性樹脂組成物の粘度>

本発明の光硬化性樹脂組成物の粘度（25°C）は50～2,000mPa・sであることが好ましく、更に好ましくは70～1,500mPa・sとされる。

<光硬化方法>

本発明の光硬化性樹脂組成物の硬化は、すでに公知の方法で行うことができる。例えば、コーティングや塗装用途の場合、硬化物で覆いたい物体の表面に本発明の組成物を塗布した後、光を照射して硬化させる。光造形用途の場合、市販の光造形装置を用い、本発明の組成物にレーザー光を走査させることにより選択的に硬化させ、立体造形物とすることができます。接着剤やシーリング剤用途の場合、所望の場所に本発明の組成物を充填した後、光を照射し硬化させればよい。フォトレジスト用途の場合、本発明の組成物をディッピング、スピンドルコート等の方法で基板表面に塗り、所望の回路パターンに露光して硬化させればよい。印刷用途の場合、印刷機でインクを塗った後、光を照射して硬化させればよい。光硬化方法はこれらに限定されるものではない。

Example

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものでない。

なお、特に断りのない限り、表1～4における各成分の組成は、重量%を示す。

表1～4で使用した原料は、下記のものである。

(A) 環状アセタール

1, 3, 5-トリオキサン：東京化成工業（株）製

1, 3-ジオキソラン：シグマーアルドリッヂ社製

(B) エポキシ樹脂

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4' -エポキシシクロヘキサンカルボキシレート：セロキサイド2021（ダイセル化学工業（株）製）

1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（1,6-HD・DGEと略す。）：エボライト1600（共栄社化学（株）製）

エポキシ変性ポリブタジエン：エボリードPB3600（ダイセル化学工業（株）製）

(C) 光カチオン性重合開始剤

ビス-p-ジフェニルスルホニウムフェニルサルファイドヘキサフルオロフオスフェイト25%およびジフェニルフェニルチオフェニルスルホニウムヘキサフルオロフオスフェイト25%含有したプロピレンカーボネート溶液：Uvacure 1591（ダイセル・ユーシービー（株）製）

ナフチル系スルホニウムPF₆塩：CI-5102（日本曹達（株）製）

(D) その他の成分

ポリオール(d)

プロピレンオキサイド変性グリセリン（PO変性グリセリンと略す。）：サンニックスGP-400（三洋化成（株）製）

エチレン性不飽和モノマー(e)

トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPトリアクリレートと略す。）：アロニックスM-350（東亜合成化学（株）製）：

光ラジカル重合開始剤(f)

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（1-OHと略す。）：東京化成工

業（株）製

増感剤（g）

C S - 7 1 0 2 （日本曹達（株）製）

無機充填剤

二酸化チタン：T I T O N E S R - 1 （堺化学工業（株）製）

表1から表4に示す配合処方に従って、（A）、（B）、（C）、さらにその他他の成分を攪拌混合して組成物を得た。

組成物2mLを直径5cmのアルミ皿に取り、高圧水銀ランプ（110W/cm）の光を、高さ20cmから5秒間照射して組成物を重合した。樹脂成分の硬化具合をもって重合性を評価した。重合性の指標は、全ての樹脂成分が硬化して液体部分が残っていない場合を○、液状部分が残っている場合（例えば、表面は硬化しているが内部に液状物が残っている場合）を×とした。重合性の評価結果も同じく表1から4に示す。

[実施例1～10、および比較例1]

エポキシ樹脂のみを光カチオン重合した場合（比較例1）は、5秒の照射では表面のみが硬化し、内部にまだ液状物が多く残っていた。これに対し、環状アセタールとして1,3-ジオキソランまたは1,3,5-トリオキサンを配合した場合（実施例1から10）では5秒の照射時間で内部まで全て硬化しており、良好な重合性を示した。

表 1

		比較例	実施例										
			1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A) 成分	1, 3-ジオキサン		10	19	38	58	77					10	19
	1, 3, 5-トリオキサン									10	19	38	10
(B) 成分	セロキサイド 2021P	96	86	77	58	38	19	86	77	58	76	58	
(C) 成分	Uvacure 1591	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
重合性		×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[実施例 1 1 ~ 1 4]

環状アセタールとして 1, 4-ブタンジオールホルマール、またはジエチレングリコールホルマールを使用した例であるが、いずれも良好な重合性を示した。

表 2

		実施例			
		11	12	13	14
(A) 成分	1, 4-ブタンジオールホルマール	19	38		
	ジエチレングリコールホルマール			19	38
(B) 成分	セロキサイド 2021P	77	58	77	58
(C) 成分	Uvacure 1591	4	4	4	4
重合性		○	○	○	○

[実施例 1 5 ~ 2 2]

光カチオン性開始剤と増感剤を組合せた例である。いずれも良好な重合性を示した。

表3

		実施例							
		15	16	17	18	19	20	21	22
(A) 成分	1, 3-ジオキサン	10	20	39				10	19
	1, 3, 5-トリオキサン				10	20	39	10	19
(B) 成分	セロキサイド 2021P	86	76	57	86	76	57	76	58
(C) 成分	CI-5102	4	4	4	4	4	4	4	4
増感剤	CS-7102	1	1	2	1	2	2	1	2
重合性		○	○	○	○	○	○	○	○

[実施例 23～35]

実施例 28～35 はその他の成分として、ポリオール、エチレン性不飽和モノマー、ラジカル性光重合開始、および顔料を組合せた例である。いずれも良好な重合性を示した。

以上の結果から明らかなように、本発明の組成物は光による硬化が速く、光硬化性樹脂組成物として良好であることがわかる。

表 4

産業上の利用可能性

本発明によれば、低粘度で、短時間の照射時間で内部まで完全に硬化できる光硬化性樹脂組成物及びその硬化物が得られる。

本発明の新規な光硬化性樹脂組成物は、例えば、光造形法によるラピッドプロトタイピング、L S I 等の半導体製造に使用されるフォトレジスト、ブラウン管の蛍光体ストライプ形成、液晶ディスプレーやC C D撮像素子のカラーフィルターのパターン形成、プリント配線基板の回路形成に使用されるレジスト材料、光硬化塗料、光硬化インク、光硬化接着剤、光硬化シーリング剤、光硬化ポッティング剤、光硬化コーティング剤、ホログラム記録材料等、広範な用途が期待できるものである。